

(3)

L1 ANSWER 3 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN
AN 1993-096860 [12] WPINDEX
DNC C1993-042945

TI Photosetting resin moulding compsns. for dental use etc. - contains thermoplastic resin and ethylenically unsatd. (meth) acryloyl cpd., avoiding stickiness at room temp..

DC A12 A14 A81 A82 A89 A96 D21 G02

PA (NIOF) NIPPON OILS & FATS CO LTD

CYC 1

PI JP 05039398 A 19930219 (199312) * 7 C08L033-08 <--

ADT JP 05039398 A JP 1991-199582 19910808

PRAI JP 1991-199582 19910808

IC ICM C08L033-08

ICA C08F299-02

AB JP 05039398 A UPAB: 19931113

Resin compsn. contains 5-70 wt.% of an ethylenically unsatd. cpd. bearing at least two acryloyl and/or methacryloyl gps. per mol. and 30-95 wt.% of a thermoplastic resin; and 0.01-10 pts.wt. of a photopolymerisation initiator w.r.t. 100 pts.wt. of the material component.

USE/ADVANTAGE - The compsns. have no stickiness at room temp. and thus easy handling properties, can be moulded by various melt moulding methods because of thermoplasticity and are cured easily by a light to give cured compsn. with heat and water resistance, mechanical strength and form stability and precision. They are useful as dental and precision-processing resins and for paints, adhesives and photoresists.

In an example, photosetting resin compsn. consisting of 30 pts.wt. 2,2'-bis (4- (3-methacryloxy -2-hydroxypropoxy) phenyl) propane, 70 pts.wt. polymethyl methacrylate and 0.5 pt.wt. 3,3',4,4'-tetra (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone and 0.5 pts.wt. 4- (4-butoxyphenyl) - 2,6-bis (4-methoxyphenyl) -thiopyrylium fluoroborate as photopolymerisation initiators was kneaded for 10 min. at 120 deg.C and press moulded at 100 deg.C to give a sheet (100 x 100 x 4 mm) with a Tg of 62 deg.C without odour. Light was irradiated to the sheet to give a cured sheet with a bending strength of 1010 kg/cm² and a polymerisation shrinkage of 0.5%
Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A08-C01; A11-C02B; D08-A03; G02-A02B; G03-B02D; G06-D04; G06-F03C; G06-F03D

START LOCAL KERMIT RECEIVE PROCESS

BINARY DATA HAS BEEN DOWNLOADED TO MULTIPLE FILES 'IMAGEnnn.TIF'

(3)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39398

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51) Int. Cl. 5
 C08L 33/08
 // C08F299/02

識別記号
 LHW 7242-4J
 MRS 7442-4J

F I

審査請求 未請求 請求項の数1 (全7頁)

(21)出願番号	特願平3-199582	(71)出願人 000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22)出願日	平成3年(1991)8月8日	(72)発明者 萩島 義浩 茨城県つくば市竹園1丁目6-2
		(72)発明者 鯉沼 康美 茨城県つくば市東新井32-16
		(72)発明者 松本 竹男 茨城県つくば市東2-14-9
		(74)代理人 弁理士 酒井 一 (外2名)

(54)【発明の名称】光硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を分子中に少なくとも2個含むエチレン性不飽和化合物5~70重量%及び熱可塑性樹脂30~95重量%を含む原料成分と、該原料成分100重量部に対して光重合開始剤0.01~10重量部とを含有する光硬化性樹脂組成物。

【効果】 本発明の光硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を含む常温でべとつきのない固体状の樹脂組成物であり、また熱可塑性であるため種々の溶融成形法で成形でき、さらに光硬化することにより、耐熱性、形状安定性、耐水性等に優れた材料とすることができます。更にまた、常温で固体状であるため、ハンドリングが容易で簡便に使用できるので、歯科用樹脂、精密加工用樹脂をはじめ、塗料、接着剤、ホトレジスト等に利用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を分子中に少なくとも2個含むエチレン性不飽和化合物5~70重量%及び熱可塑性樹脂30~95重量%を含む原料成分と、該原料成分100重量部に対して光重合開始剤0.01~10重量部とを含有する光硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光硬化性樹脂組成物に関し、更に詳細には、熱可塑性を有するとともに光照射することにより硬化し架橋させることができる光硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレン性不飽和化合物を含む光重合性組成物は、塗料、接着剤、印刷インキ、印刷板、プリンタ配線板、歯科医療用材料、精密加工用包埋樹脂等の多くの分野に使用されており、例えば、重合可能なエチレン性不飽和化合物単量体と、熱可塑性高分子材料と、光重合開始剤とからなる光重合性組成物を溶媒に溶解した組成物又は高分子物質を単量体で膨潤させて賦形性を付与した組成物が知られている。

【0003】 更に具体的には、例えば溶媒に溶解し使用するためのフィルム状ポリマー等を得ることができる組成物として、ペンタエリスリトール(メタ)アクリル酸エステル、熱可塑性高分子物質及び光重合開始剤を含む組成物(特開昭51-125475号公報)が提案されているが、該組成物は成形物を形成するのが困難であるという欠点がある。また熱可塑性高分子粒子を架橋性単量体で膨潤させて賦形性を付与した組成物(特開昭60-176058号公報、特公表58-500030号公報)が提案されているが、該組成物はプラスチゾル状で外力により変形するために、成形物を形成するのが困難であるという欠点があり、特に特公表58-500030号公報に提案される組成物では、安定な膨潤状態にするまでに24時間以上を要し、また該膨潤状態が熱的に不安定であるという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、常温で固体状を呈し、加熱することにより容易に変形させることができるという優れた成形加工性を有し、しかも光を照射することにより容易に硬化させることができる光硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基〔以下、(メタ)アクリロイル基と略す〕を分子中に少なくとも2個含むエチレン性不飽和化合物5~70重量%及び熱可塑性樹脂30~95重量%を含む原料成分と、該原料成分100重量部に対して光重合開始剤0.01~10重量部と

を含有する光硬化性樹脂組成物が提供される。

【0006】 以下本発明を更に詳細に説明する。

【0007】 本発明の光硬化性樹脂組成物は、(メタ)アクリロイル基を分子中に少なくとも2個含むエチレン性不飽和化合物及び熱可塑性樹脂を特定割合で含む原料成分と、特定量の光重合開始剤とを含有する。

【0008】 本発明において、原料成分として用いるエチレン性不飽和化合物は、分子中に少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を含んでおれば良く、例えば

10 エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体；2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]等の多価エステル類；不飽和アクリル樹脂、イソシアネート改質(メタ)アクリレートオリゴマー、エポキシ改質(メタ)アクリルオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリルオリゴマー、ポリエーテル(メタ)アクリルオリゴマー等の(メタ)アクリレート基を有する硬化性樹脂等を挙げることができる。

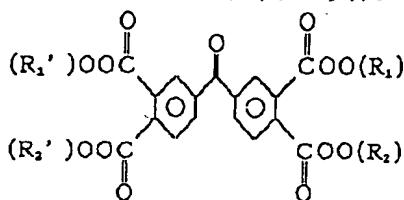
【0009】 本発明において、原料成分として用いる熱可塑性樹脂としては、常温で固形状態を保つ樹脂、例えば塩素化ポリエチレン等の塩素化ポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のポリ(メタ)アクリル酸エステル；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリエチレン、ポリブロビレン、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、ポリ(1,3-ブタジエン)、ポリイソブレン、ステレン-イソブレン共重合体、ステレン-ブタジエンブロック共重合体等を挙げることができる。

【0010】 また本発明においては、前記エチレン性不飽和化合物及び熱可塑性樹脂の他に必要に応じて他の原料成分、例えばアクリロニトリル、アクリルアミド、N-置換アクリルアミド、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルアクリレート、ビニルサクシネット、スチレン、アルキルスチレン、ハロゲン化スチレン、N-ビニルビロリドン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、不飽和ポリエステル等を用いることもできる。

【0011】 前記原料成分中における、前記エチレン性

不飽和化合物及び熱可塑性樹脂の配合割合は、エチレン性不飽和化合物5~70重量%、熱可塑性樹脂30~95重量%の範囲である。前記エチレン性不飽和化合物の配合割合が5重量%未満の場合、即ち熱可塑性樹脂が95重量%を超える場合には、光硬化後の機械的強度が低下し、また前記エチレン性不飽和化合物の配合割合が70重量%を超える場合には、即ち熱可塑性樹脂が30重量%未満の場合には、常温で固体状を保てず、ハンドリングが悪くなるので前記範囲とする必要がある。また前記他の原料成分の使用量は、原料成分全体に対して、0~30重量%の範囲とするのが好ましい。

【0012】本発明に用いる光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を用いることができ、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエー



(式中R₁及びR_{1'}はそれぞれ炭素数4~8の第3アルキル基または炭素数9~12の第3アラルキル基を示し、R₂及びR_{2'}はそれぞれ水素原子、炭素数4~8の第3アルコキシ基または炭素数9~12の第3アラルキルオキシ基を示す。)

【0014】で示されるベンゾフェノン基含有多価ペルオキシエステル類等を挙げることができ、具体的には例えば、3, 3', 4, 4'-テトラ-(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ-(t-アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ-(t-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ-(t-オクチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ-(t-クミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノ

テル等のベンゾイン系化合物；ベンジル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ミヒラーズケトン等のカルボニル化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化化合物；ジベンゾチアゾリルスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；四臭化炭素、トリブロムフェニルスルホン等のハロゲン化合物；1, 2-ベンズアントラキノン等を挙げができる他、350~450 nmの波長の光又は400 nm以上の可視光で重合させることができる光重合開始剤等を使用することができる。該350~450 nmの波長の光で重合させることができる光重合開始剤としては、例えば下記一般式化1

【0013】

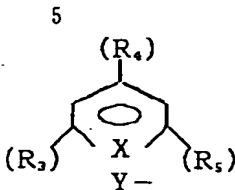
【化1】

ン、3, 3', 4, 4'-テトラ-(p-イソプロピルクミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルビス-(モノ-t-ブチルペルオキシフタレート)、カルボニルビス-(モノ-t-ヘキシルペルオキシフタレート)等を挙げができる。

【0015】また前記400 nm以上の可視光で重合させることができる光重合開始剤としては、例えば有機過酸化物と、下記一般式化2

【0016】

【化2】



(式中 R_3 、 R_4 及び R_5 は、同一若しくは異なる基であって、各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、エチレニル基、スチリル基、アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ハロフェニル基、ニトロフェニル基、アミノフェニル基、アルキルアミノフェニル基、アルキルアミノスチリル基、ニトロ基、アミノ基または水酸基を示す。また X は酸素原子または硫黄原子を示し、 Y はアニオン官能基を示す。)

【0017】で示されるビリリウム塩またはチオビリリウム塩とを所望の配合割合で混合した光重合開始剤；前記一般式化1で示されるベンゾフェノン基含有多価ペルオキシエステル類に、 α -ジケトン類、置換芳香族アミン類、(チオ)キサントン又は(ケト)クマリンを所望の配合割合で混合した光重合開始剤； α -ジケトン類に還元剤を所望の配合割合で併用した光重合開始剤等を挙げることができる。前記有機過酸化物としては、例えば前記一般式化1で示されるベンゾフェノン基含有多価ペルオキシエステル類、メチルエチルケトンペルオキサイド、アセチルアセトンペルオキサイド、 t -ブチルクミルペルオキサイド、アセチルペルオキサイド、ベンゾイルペルオキサイド、 t -ブチルペルオキシベンゾエート、ジ- t -ブチルペルオキシソフタレート、トリ- t -ブチルペルオキシトリメリテート等を挙げることができ、前記一般式化2で示される化合物としては、例えば4-(4-ブトキシフェニル)-2,6-ビス(4-メトキシフェニル)ビリリウムパークロレート、4-(4-ブトキシフェニル)-2,6-ジフェニルチオビリリウムフルオロボレート、4-(4-ブトキシフェニル)-2,6-ビス(4-メトキシフェニル)チオビリリウムフルオロボレート等を挙げができる。また前記 α -ジケトン類としては、アセナフテンキノン、9,10-フェナントレンキノン、カンファーキノン、 β -ナフトキノン等を挙げることができ、前記置換芳香族アミンとしては、N,N-ジメチルアミノ安息香酸、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、N,N-ジメチルパラトルイジン等を挙げができる。更に前記還元剤としては、アミン類、バルビツル酸誘導体等を挙げができる。

【0018】本発明において、前記光重合開始剤の配合割合は、前記原料成分100重量部に対して、0.01～10重量部の範囲である。光重合開始剤の配合割合が

0.01重量部未満では硬化が充分でなく、また10重量部を超えると組成物中に溶解しなかったり、硬化物の物性が低下するので好ましくない。

【0019】本発明の光硬化性樹脂組成物には、前記原料成分及び光重合開始剤の他に、必要に応じて、例えば熱重合禁止剤、酸化防止剤、安定剤、顔料、染料、無機フィラー、有機フィラー等を適宜添加することもできる。

【0020】本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記原料成分と光重合開始剤とを混合することにより配合できるが、好ましくは予め前記光重合開始剤を前記エチレン性不飽和化合物に溶解した後、前記熱可塑性樹脂に含浸させ、次いでニーダー、プラスミル、ロール、バンパリーミキサー、押出機等の公知のプレンダーを用いて常温～150℃程度で加温しながら混練するのが望ましい。該混練物は、例えば成形機を用いて、好ましくは20～200℃の成形温度で圧縮成形、押し出し成形、射出成形等の公知の加工法により溶融加工することによって、固体状のペレット、シートあるいはスティック状またはブロック状等に成形加工することができ、該成形加工後に紫外光、可視光等の活性光線を照射することで架橋構造を有する硬化成形物を得ることができる。この際前記活性光線を照射するための光源としては、例えば水銀ランプ、蛍光ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タンクステンランプ、レーザー等を使用することができる。

【0021】また、本発明の光硬化性樹脂組成物は単独でも使用できるが、さらに他の一般的な硬化性樹脂等にブレンドして使用することもできる。

【0022】

【発明の効果】本発明の光硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を含む常温でべとつきのない固体状の樹脂組成物であり、また熱可塑性であるため種々の溶融成形法で成

形でき、さらに光硬化することにより、耐熱性、形状安定性、耐水性等に優れた材料とすることができる。更にまた本発明の光硬化性樹脂組成物は、常温で固体状であるため、ハンドリングが容易で簡便に使用できるので、歯科用樹脂、精密加工用樹脂をはじめ、塗料、接着剤、ホトレジスト等に利用できる。

【0023】

【実施例】以下本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】

【実施例 1～13】表 1 に示す組成比の、エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤及び熱可塑性樹脂からなる組成物を、二軸ロールにより、120℃で加温しながら10分間混練した。次いで得られた混練物を、100℃に加温したプレス機を用いて、長さ 100 mm、幅 100 mm、厚さ 4 mm のシートに成形した。

【0025】前記シートを成形する以前の表 1 に示すそれぞれの組成物のシートへの成形性、臭気の有無及びガラス転位点 (Tg)、更には前記成形したシートに光照射を行って、硬化させた後の曲げ強度及び重合収縮率を下記の測定方法に従って測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【0026】(Tg) TMA 測定装置を用いて、-100℃～200℃までの温度を走査し、硬化前のそれぞれの組成物について、針入度から Tg を求めた。

【0027】(曲げ強度) 所定のアクリル板に PET フィルムを敷いた後、温風で軟化させた組成物シートを載置して、その上面に更に PET フィルムを被せ、厚さ 3 mm のスペーサーを介して 40 kg/cm² で加圧し、

次いでハロゲンランプ (150 W) 4 灯を有する照射器

により、PET フィルムを介して各々の組成物シートの裏表各 10 分間光照射を行って硬化物を得た。得られた硬化物を長さ 60 mm、幅 10 mm、厚さ 2.5 mm の平板に研磨して試験片とした。シートを光硬化してから、24 時間後に、試験片の支点間距離 50 mm においてオートグラフを用い、クロスヘッドスピード 2 mm/分で応力を測定し、次式より曲げ強度を求めた。この際試験片は 5 個用意し、その平均値を表 2 に示す。

【0028】

10 曲げ強さ (kg/cm²) = 3 FI / 2 bd³
(F : 試験片に加えられた最大応力、I : 支点間距離、b : 試験片幅、d : 試験片厚さ)

(重合収縮率) 曲げ強度試験と同様な方法で硬化させた硬化物の密度を、23℃の純水を用いた水中置換法で測定し、次式より重合収縮率を求めた。この際試験片は 5 個用意し、その平均値を表 2 に示す。

【0029】

重合収縮率 (%) $\alpha = (1 - (\rho_M / \rho_P)) \times 100$
(ρ_M : 硬化前の比重、 ρ_P : 硬化後の比重)

20 【0030】

【比較例 1 及び 2】熱可塑性樹脂を用いない (比較例 1) か、またエチレン性不飽和单量体として、メチルメタクリレートを用い、重合開始剤として表 1 に示す熱重合開始剤を用いた (比較例 2) 以外は、表 1 に示す組成にしたがって、実施例と同様な測定を行った。この際比較例 1 の組成物は液状であったので、硬化にあたっては組成物を型に入れて硬化させた後、硬化後の曲げ強度を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0031】

30 【表 1】

	エチレン性不飽和单量体	熱可塑性樹脂	重合開始剤
実施例1	Bis-GMA (30)	PMMA (70)	BT (0.5) / TP (0.5)
実施例2	9G (15) BPE-100 (15)	PMMA (70)	BT (0.5) / AM (0.5)
実施例3	2G (10) Bis-GMA (10)	MBS (80)	BT (1.5) / CQ (1.5)
実施例4	TMPT (2) BPE-100 (8)	MBS (90)	CQ (0.5) / AM (0.5)
実施例5	3G (15) SMA (5)	AS (80)	BIM (2)
実施例6	BPE-100 (50)	AS (50)	BT (2.5) / TP (2.5)
実施例7	BPE-500 (40)	MS (60)	BT (2.5) / AM (2.5)
実施例8	2G (8) SMA (2)	MS (90)	BT (0.5) / CQ (0.5)
実施例9	1G (10) BPE-500 (30)	PMMA (60)	CQ (1.5) / AM (1.5)
実施例10	TMPT (2) BPE-500 (8)	PMMA (90)	BIM (1)
実施例11	3G (15) Bis-GMA (15)	MBS (70)	BT (1) / CQ (1)
実施例12	DPHA (30) SMA (10)	MBS (60)	BT (2.5) / AM (2.5)
実施例13	Bis-GMA (30) SMA (10)	AS (60)	CQ (5) / AM (5)
比較例1	BPE-100 (100)	なし	BTCQ (5)
比較例2	MMA (50)	PMMA (50)	BPO (5)

() 内は重量部を示す。

1G: エチレングリコールジメタクリレート

2G: ジエチレングリコールジメタクリレート

3G: トリエチレングリコールジメタクリレート

9G: ポリエチレングリコールジメタクリレート

TMPT: トリメチロールプロパントリメタクリレート

Bis-GMA: 2,2'-ビス[4-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン

BPE-100, BPE-500: (新中村化学工業株式会社製、商品名) 2,2'-ビス[4-メタクリロキシポリエトキシフェニル]プロパン

DPHA: ジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート

SMA: ステアリルメタクリレート

MMA: メチルメタクリレート

PMMA: ポリメチルメタクリレート

MBS: スチレン-ブタジエン-メチルメタクリレート共重合体

AS: アクリロニトリルースチレン共重合体

MS: メチルメタクリレートースチレン共重合体

BT: 3', 3', 4', 4' -テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン

TP: 4-(4-ブトキシフェニル)-2, 6-ビス(4-メトキシフェニル)チオピリリウムフルオロボレート

CQ: カンファーキノン

AM: N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチル

BIM: ベンゾインメチルエーテル

BPO: ベンゾイルペルオキシド

【0032】

【表2】

	硬化前の成形性	臭 气	硬化前の Tg (°C)	硬化後の曲げ 強度 (kg/cm ²)	重合収縮率 (%)
実施例1	成形可能	な し	62	1010	0.5
実施例2	成形可能	な し	60	980	0.4
実施例3	成形可能	な し	30	610	1.2
実施例4	成形可能	な し	40	650	0.2
実施例5	成形可能	な し	82	720	0.4
実施例6	成形可能	な し	33	700	1.8
実施例7	成形可能	な し	40	620	1.6
実施例8	成形可能	な し	80	680	0.2
実施例9	成形可能	な し	66	830	1.7
実施例10	成形可能	な し	94	890	0.2
実施例11	成形可能	な し	25	680	0.4
実施例12	成形可能	な し	20	690	2.1
実施例13	成形可能	な し	49	800	1.7
比較例1	不能(液状)	少しあり	測定不能	600	測定不能
比較例2	べとつきがあり 成形困難	あ り	測定不能	900	7.0

【0033】実施例及び比較例の結果より、本発明の光硬化性樹脂組成物は、常温において固体状を呈し、加温し、軟化させることにより容易に成形することができ、

更に光照射することにより硬化させ、機械的強度及び成形精度等に優れる硬化物が得られることが判った。